

**A „Polimerek és kompozitok frontális szintézise” című,  
38078 OTKA azonosító számú pályázat  
szakmai beszámolója**

1. A frontális polimerizáció termokémiai vizsgálata. Elvégeztük az akrilamid – trietilánglikol-dimetakrilát(TGDMA) kopolimerizációs front termokémiai vizsgálatát, konkrétan az SHS-eljárásnál (Self Heating High Temperature Synthesis) Varma és mtsai által felállított összefüggésrendszer és termokémiai modell alkalmazhatóságát tanulmányoztuk. (Ez a reakcióhő, a formális aktiválási energia és a reaktánsok illetve termékek fajhőértékeire alapozott modell.) Az eredmények szerint az SHS modellje használható a frontális polimerizációnál is, ám további vizsgálatokkal célszerű meghatározni a kopolimerizáció során a polimerizáció fokát, mivel így a képződéshő és fajhő értékek jobban kezelhetők lennének. Erre a szilárd fázisú NMR vizsgálatok tűnnek alkalmasnak.

2. A monomerek minőségének hatása a kompozitok vezetőképességére. Korábbi vizsgálataink az akrilamid – TGDMA - grafit rendszerben azt mutatták, hogy a kapott anyag vezetőképessége állandó grafittartalom mellett függ a monomerek arányától. Ezen eredmény alapján munkahipotézist dolgoztunk ki annak igazolására, hogy a vezetés nem pusztán perkolációs (azaz a grafit szemcsék érintkezése miatt lép fel a kompozitban). Továbbra is állandó grafittartalom mellett lecseréltük a TGDMA-t más, de a TGDMA-hoz hasonló akrilátokra, melyekben különböző funkciós csoportok épültek be, ezáltal ezek bizonyos szempontból a TGDMA homológjainak tekinthetők. A szintetizált anyagok vezetőképességi tulajdonságai igazolták feltevésünket: a különböző akrilátok azonos grafittartalom mellett eltérő vezetést produkáltak, mely továbbá függött az akrilamid/akrilát molaránytól is. A jelenség anyagszerkezeti okának megértése érdekében röntgen-fotoelektron spektroszkópiai vizsgálatokat végeztünk.

3. Az elektromos energia tárolására alkalmas új eljárást és berendezést fejlesztettünk ki. Korábbi ismereteinket felhasználva, frontális polimerizációval polimer szerkezetet alakítottunk ki, amely vezeti az elektromos áramot és ebben olyan szerves molekulákat helyeztünk el, amelyek alkalmasak az elektromos töltés felvételére, tárolására és leadására. A kidolgozott használati minta, mely elemi fém, fém-hidridet vagy korábbi, hagyományos (pl.

Li-ion alapú), elektromos áram tárolására alkalmas komponenseket nem tartalmaz, alkalmas a korszerű akkumulátorokkal összemérhető mennyiségű áram tárolására. Az organikus polimer szerkezetű elem használat után gyakorlatilag teljes mértékben széndioxiddá és vízzé égethető el (kivéve az elektromos csatlakoztatásra szolgáló kábeleket). A tárgykörben találmányi bejelentést tettünk. (Micskey Károly, Nagy István: Az elektromos energia tárolására alkalmas organikus polimer szerkezetű elem, ideiglenes lajstromszáma P0105055.)

4. Szabályozható elektrokémiai tulajdonságú anyagok szintézise. Elektromosan vezető grafitot és különböző adalékanyagokat egyaránt tartalmazó kompozitokat állítottunk elő frontális polimerizációval. A grafiton kívül más adalékanyagot nem tartalmazó kompozitok esetén megállapítható, hogy a mérési eredmények jól reprodukálhatóak, és ezeknek a kompozitoknak hőkezelés hatására sem változnak meg a vezetési tulajdonságaik. Ezek a kompozitok viszonylag nagy csereáramsűrűséggel rendelkeznek, amely értékek hevítés hatására megnőnek. A mérési eredmények alapján elmondható, hogy ezek a kompozitok, hatékony elektródanyagként alkalmazhatóak galvánelemekben, elektrokémiai cellákban, különösen a magasabb TGDMA/AA móltörtű összetételekre igaz. Különböző minőségű és mennyiségű adalékanyagok befolyásolják a vezetési sajátságokat. Módosítanak, destabilizálnak különösen magasabb hőmérsékleten azáltal, hogy reagálnak a polimer bizonyos részeivel. Adalékolással szisztematikusan szabályozható a csereáramsűrűség, de hevítés hatására adalékanyagtól függő, stabil vagy instabil viselkedés lép föl.

Munkánk során akrilamid - trietilénglikol-dimetakrilát alapú, kémiai módszerekkel történő felületmódosításra alkalmas kompozitokat állítottunk elő frontális polimerizációval. A készített kompozitok felületükön karboxil-, illetve hidroxil csoportokat tartalmaznak, melyekhez különböző anyagokat kapcsoltunk kovalens kötéssel, a kötődés tényét IR spektroszkópiával, ATR módszer felhasználásával igazoltuk. Az akrilsavat tartalmazó kopolimereket tionil-kloriddal kezelve a felületen lévő karboxil-csoportokat savkloriddá alakítottuk, melyhez etilén-diamint kapcsoltunk. Az amin kötődését a spektrumban megjelenő amid sávok igazolják. Az alkoholokkal (allil-, és polivinil-alkohollal) adalékolat kompozitokat savkloridokkal acilezve a karbonil sávok intenzitásának jelentős növekedését tapasztaltuk, amely új észterkötések kialakulására utal a felületen. epszilon,N-karbobenzoxi-alfa,N-karboxi-L-lizin anhidrid benzolos oldatával kezelve az alkohol tartalmú kompozitok felületén poli-epszilon,N-karbobenzoxi-L-lizin bevonatot alakítottunk ki, mely kovalensen kötődik a felülethez.

25 w% grafit adalékolásával előállított vezető kompozitokat felületmódosítás után katódként alkalmaztuk acetofenon  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -ot tartalmazó, víz-DMF elegyben történő elektroredukciója során. A poli-epszilon,N-karbobenzoxi-L-lizin bevonatú elektród esetén a termékelegyben a 2,3-difenilbután-2,3-diol/1-feniletanol arány jelentős mértékben megnövekedett a többi elektród felhasználásával kapott termékelegyénél mérthez képest. A tapasztalt kemoselektivitás a poli-amonosav bevonat és az elektroredukció intermedierjeinek kölcsönhatásával magyarázható.

5. Grafit - poliakrilát határfelület tanulmányozása röntgen-fotoelektron spektroszkópiai (XPS,ESCA) módszerrel. Az akrilamid-poliakrilát-grafit típusú kompozitokat vizsgáltunk röntgen-fotoelektron spektroszkópiai (XPS,ESCA) módszerrel, az MTA-ATOMKI berendezésével. A C 1s és az O 1s vonalak vizsgálata során 1200 eV és 954 eV kinetikus energiáknál ( Al  $K_\alpha$  gerjesztés esetében) a C 1s fotoelektron vonalban 2-4 éles váll (csúcskomponens) jelent meg, amelyek a C különböző kémiai kötésállapotaira jellemzőek (grafit(C-C); polimerhez kötött grafit,  $\text{CH}_x$ ; C-O, és C=O). Az akrilamid/akrilát =x móltört függvényében a C 1s csúcs struktúrája jellegzetes és markáns változásokat mutat mind az x érték, mind a monomer típusának függvényében. Az O 1s vonal szintén strukturált, bár kevesebb váll mutatkozik, amely csúcs karakterisztikák szintén összefüggésbe hozhatók a különböző funkciós csoportok okozta vezetési hatásokkal. Ezek az eltérésekkel igazoltuk a vezetőképesség mérés alapján a vegyületeink szerkezetére alkotott modell elképzeléseinket. Egzakt matematikai módszerekkel részletesen kiértékeljük mind a C, mind az O spektrumokat, és egyértelmű szerkezeti kapcsolatot derítettünk fel a grafit és a polimermátrix között. A vezetési, szerkezeti információ egyértelműen korrelál a vezetőképesség mérés eredményeivel. Jelenleg a szerkezeti részletek kvantumkémiai modellezésével próbáljuk végérvényesen alátámasztani a szerkezet és a vezetés közötti összefüggésre alkotott modell elképzeléseinket.

6. Cink port, ill. cink-acetátot / ólom-acetátot tartalmazó kompozitokat állítottunk elő frontális polimerizációval. A fém-acetátot tartalmazó kiindulási elegy esetén, a frontreakció során in situ elemi fém keletkezett. A töltőanyag eloszlásának szemléltetésére alkalmasak a lokális terület-diagrammok, az eloszlás kvantitatív jellemzésére pedig a területarány egyenletességet használtuk. Fém-acetát alkalmazásával egyenletes fém eloszlású kompozit állítható elő, ellentétben a fém port tartalmazó rendszerekkel, ahol a fém szemcsék

feldúsulnak a minta szélén. Megállapíthatjuk, hogy cink-acetát bekeverésével jelentős mértékben csökkenthető az AA-TGDMA tartalmú kompozitok fajlagos elektromos ellenállása. Hőkezelés hatására a kopolimerben található, át nem alakult cink-acetát tovább bomlik, ami az ellenállás további csökkenéséhez vezet. A vizsgálatokat kiegészítettük a polimer és a fémsók közötti mellékreakciók termogravimetriás tanulmányozásával, mely eredménye, miszerint elsősorban az akrilamid lép mellékreakcióba, mégpedig elősegítve az elemi fém képződését, jelenleg áll részletes feldolgozás alatt.

7. Ultrahang alkalmazása frontális polimerizációnál: Kísérleteket végeztünk az ultrahangos iniciálás alkalmazására a következő szempontok figyelembe vételével:

- Végbemegy-e a polimerizáció iniciátor nélkül
- Ha kell szükséges iniciátor, milyen a koncentráció változásának hatása
- Milyen a monomer-arány változtatásának hatása
- Mi a grafit mint adalékanyag hatása (grafit hozzáadásával nő a viszkozitás, és megváltoznak az akusztikus viszonyok is.)
- Van-e különbség a fémsók in situ bomlását tekintve a hagyományos termikus iniciálás illetve az ultrahangos reakció indítás között.

Eredményeink azt mutatták, hogy lényeges különbség csak a legutolsó kérdésre kapott kísérleti eredmények mutatnak, mégpedig ultrahang hatására kedvezőbb elektromos tulajdonságú vezető kompozitok keletkeznek, a fémsó bomlásának konverziója más, mint a hagyományos termikus iniciálás esetén. Vizsgáltuk az ultrahang hatását különböző monomer arányú, és iniciátor koncentrációjú elegyekre. A szonikált reakciót összevetettük a megfelelő hagyományos frontális lefutással, és alapvető hasonlóságot találtunk a kezdeti („aktív” 4-5 cm hosszú szakasz) kivételével, ahol ultrahangos esetben a reakció pillanatszerű. Ez a jelenség arra utal, hogy itt a reakció mechanizmusa más, mint a hagyományos frontális polimerizációban. Ezt az elképzelést támasztja alá az „aktív” tartományban talált extrém magas egyenáramú fajlagos ellenállás értéke is az előállított grafit és fém tartalmú kompozitokban.

8. Munkánk során szacharóz és króm(III)-szacharóz átmenetifém komplex adalékanyagot tartalmazó, állandó grafittartalmú kompozitokat állítottunk elő frontális polimerizációval. A monomerek anyagmennyiség arányának tervszerű változtatásával minden összetétel esetében homogén eloszlású és tulajdonságait tekintve jól reprodukálható kompozitokat tudunk szintetizálni. Termogravimetriás és infravörös spektroszkópiai vizsgálatokkal kimutattuk,

hogy a reakciófront hőmérsékletén a szacharóz és króm(III)-szacharóz nem szenved szignifikáns mértékű bomlást. Meghatároztuk a kompozitok egyenáramú fajlagos ellenállását szárazon, majd az áztatások során a króm(III)-szacharóz tartalmú mintákét vízre nézve. Tájékoztató jelleggel több különböző oldószerben mértük a duzzadás mértékét minden kompozit esetén, több szempont szerint grafikusan értékelve. Mértük a csereáram-sűrűséget minden összetételre és mindkét szénhidrát tartalmú adalékanyagra nézve. A reakciófront terjedési sebesség, a száraz kompozitok egyenáramú fajlagos ellenállás és a csereáram-sűrűség mérés eredményeit pedig egymással összehasonlítottuk a szacharóz és króm(III)-szacharóz tartalmú minták tekintetében.

A kapott mérési eredmények alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a TGDMA:AA 1:1 összetételű kompozit kivételével a 2:1, 3:1, 4:1 összetételű kompozitok mind alkalmasak elektródként való felhasználásra szerves kémiai elektroszintézisben, de az alkalmazhatóság végső eldöntéséhez még további vizsgálatok szükségesek. Javaslatokat tettünk az elektródok szerves elektroszintézisben való felhasználására, konkrétan megnevezett prokirális vegyületekre nézve. Ezek kísérletes vizsgálata folyamatban van.